

**INFORME FINAL DEL PROYECTO DESARROLLADO CON LA AYUDA DE INVESTIGACIÓN
DE LA FUNDACIÓN DOMINGO MARTINEZ (2007)**

INVESTIGADOR PRINCIPAL: **Francisco José Gordillo Vázquez**

TÍTULO DEL PROYECTO: **Modelización cinética de plasmas de acetileno/argón con y sin nitrógeno molecular utilizados en la síntesis de materiales nanoestructurados de carbono**

Durante el año 2007, periodo correspondiente al Proyecto desarrollado con la ayuda de investigación de la Fundación Domingo Martínez y de acuerdo con los objetivos propuestos en la solicitud de la ayuda, el trabajo se ha centrado en la modelización cinética de la química de no equilibrio de los plasmas de radiofrecuencia (13.56 MHz) producidos a baja presión (0.1 mbar – 1 mbar) y temperatura de gas constante ($T = 400$ K). Además del análisis de la composición y propiedades de estos plasmas, habitualmente utilizados para la síntesis de materiales nanoestructurados, incluyendo el desarrollo de un modelo cinético, una gran parte de los esfuerzos desarrollados en este estudio se han centrado en la caracterización de las capas de carbono con nanopartículas de carbono embebidas.

Se ha estudiado el proceso de formación de nanopartículas de carbono embebidas en el depósito de carbono amorfo mediante la producción de plasmas de mezclas gaseosas Ar/H₂ (4 %)/C₂H₂ en descargas de RF a 0.1 Torr y 300 W y utilizando bajas concentraciones de acetileno (< 20%). Uno de los aspectos más interesantes del trabajo es la relación encontrada entre el tamaño de partícula de carbono y la concentración de acetileno utilizada en cada caso. Así, mientras para [C₂H₂] = 1% las partículas tienen un diámetro medio de 50 nm, éste aumenta hasta 120 nm cuando [C₂H₂] = 10 %.

A partir de los espectros obtenidos mediante Espectroscopía de Emisión Óptica (OES) de plasmas con diferentes concentraciones de acetileno, se ha determinado la temperatura electrónica (T_e) del plasma cuyos valores son: 1.37 ± 0.27 eV (1 % C₂H₂), 1.33 ± 0.26 eV (5 % C₂H₂), 1.34 ± 0.26 eV (10 % C₂H₂) y 1.35 ± 0.26 eV (20 % C₂H₂), es decir la T_e permanece constante independientemente de la concentración de C₂H₂. Como paso siguiente ha sido

necesario estudiar la evolución temporal de la función de distribución de energía de los electrones libres del plasma (EEDF) así como su grado de modulación para evaluar la validez de la aproximación utilizada en el cálculo de la T_e . Los resultados obtenidos sobre el grado de modulación temporal de la EEDF, sugieren que realmente en nuestro caso es posible aplicar la aproximación QSS ("quasi-steady-state"), lo que simplifica de forma apreciable el estudio de los procesos cinéticos en el plasma.

En el modelo propuesto se han tenido en cuenta los procesos de excitación vibracional y electrónica, disociación, ionización y diferentes procesos de ionización disociativa de la molécula de acetileno, así como los de excitación electrónica e ionización de los átomos Ar y por último procesos de excitación vibro-rotacional, ionización y disociación de la molécula H_2 . Considerando todos estos procesos, se ha determinado la evolución con el tiempo de la EEDF en diferentes momentos del ciclo RF. Uno de los aspectos más destacables del cálculo es la semejanza entre los valores que toma la función de distribución para $\omega t = 0$ y 2π , o $\omega t = \pi/4$ y $5\pi/4$. Por otra parte, también resulta interesante señalar que en la zona de alta energía existe un grado de modulación de la EEDF ligeramente mayor respecto a la zona de baja energía, siendo la cantidad de electrones de alta energía dos órdenes de magnitud superior en el caso de la concentración de acetileno más baja (1 %) respecto a la concentración más alta estudiada (20 %). Ambos efectos pueden asociarse con una probabilidad más elevada de pérdida de energía de los electrones de alta energía lo que resulta también en una modulación más intensa de la EEDF en este rango de energías. Por tanto, se puede establecer que, en general, la modulación temporal de la EEDF es pequeña e incluso disminuye aún más con el aumento de átomos de argón excitados. Por último, señalaremos que la T_e calculada para la concentración mayor de C_2H_2 , condiciones en las que la función de distribución se puede considerar tipo Maxwell, alcanza el valor de 1.15 eV, relativamente próximo al obtenido experimentalmente ($T_e = 1.35 \text{ eV} \pm 0.26$).

Respecto al material depositado en las condiciones experimentales descritas, en la figura 1 se muestran imágenes SEM y AFM de las capas depositadas que consisten en películas de carbono amorfo con nanopartículas, también de carbono amorfo, embebidas. La presencia de las nanopartículas en las capas se ha asociado a la formación de partículas de polvo en el plasma a su vez está relacionado con valores bajos de la T_e (1.37 eV) como los obtenidos en este trabajo. Tanto la velocidad de crecimiento de las capas como el tamaño de las nanopartículas se encuentran relacionados con la concentración del hidrocarburo (acetileno en nuestro caso) en el plasma. A partir del análisis de las capas por espectroscopía infrarroja (IR) y

pérdida de energía de electrones (EELS), se ha determinado que las capas están formadas por átomos de carbono e hidrógeno enlazados, con una relación sp^2/sp^3 aproximadamente constante (~ 0.39).

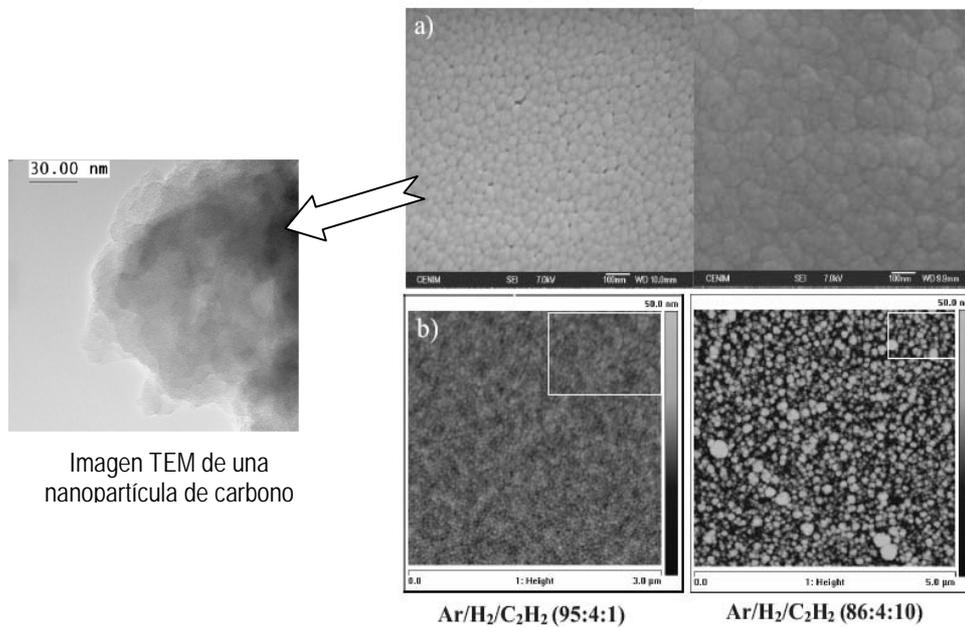


Figura 1: Imágenes SEM (a) y AFM (b) de capas de a:C con nanopartículas de carbono embebidas depositadas a partir de mezclas de C₂H₂ (1 y 10 %)

En lo que se refiere a las características de las nanopartículas detectadas en el seno del depósito, el tamaño medio varía entre 50 y 120 nm al aumentar la concentración de acetileno entre 1 y 10%. Además del tamaño, se ha observado en las imágenes SEM de la superficie, un cambio en la forma de las nanopartículas que inicialmente son esféricas y al aumentar en tamaño adquieren formas asimétricas, probablemente debido a la aglomeración de partículas esféricas individuales cuando la concentración de hidrocarburo es elevada. Como puede verse también en la figura 1, para caracterizar los depósitos se han utilizado además las técnicas de Microscopía de Transmisión (TEM) y de Fuerzas Atómicas (AFM). En la imagen TEM de la figura se muestra el carácter amorfo de las nanopartículas formadas y se ha determinado la rugosidad superficial del depósito a partir de las medidas AFM.

Paralelamente a la caracterización estructural y morfológica, se ha realizado la medida de la dureza y pruebas de fricción y desgaste de las capas y se ha establecido una estrecha relación entre las propiedades tribológicas y el tamaño de las nanopartículas presentes en el depósito. Como se muestra en la figura 2, la dureza de la capa aumenta y los coeficientes de

fricción y desgaste disminuyen con el tamaño medio de nanopartícula. La mejora de éstos últimos con la concentración de acetileno se ha atribuido a la formación de una capa de transferencia con cantidades crecientes de carbono, que finalmente conduce a una reducción del rozamiento entre la capa y la bola de medida.

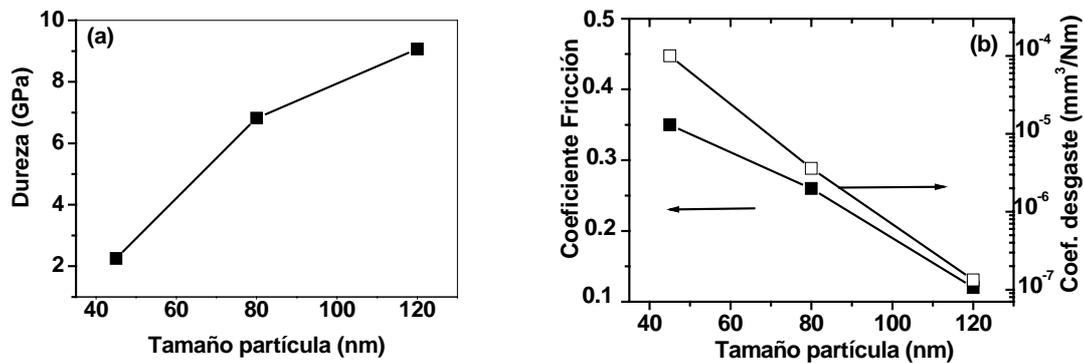


Figura 2: Variación de las propiedades tribológicas (dureza, coeficiente de fricción y desgaste con el tamaño de partícula

Finalmente, quisiéramos concluir este informe mencionando que, hasta la fecha, los resultados obtenidos han dado lugar a dos publicaciones internacionales en la revista Chemical Vapor Deposition (CVD), revista con un índice de impacto superior a 2.3. Una de estas publicaciones es de carácter especializado y apareció en CVD **13**, 326-334 (2007) y la otra es un artículo de revisión CVD **13**, 267-279 (2007). Al mismo tiempo, los resultados de este proyecto han sido presentados en forma de póster en la 28 edición de la International Conference on the Physics of Ionized Gases (ICPIG) celebrada entre el 15 y 20 de Julio de 2007 en Praga, apareciendo en el libro de Proceedings de la ICPIG entre las páginas 633 y 636.